(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



- 1888) - 1888) - 1888) - 1888) - 1889) - 1889) - 1889) - 1889) - 1889) - 1889) - 1889) - 1889) - 1889)

(43) 国際公開日 2004 年1 月22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/007637 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09K 11/88, 11/08, G01L 1/24

PCT/JP2003/008853

(22) 国際出願日:

(21) 国際出願番号:

2003 年7 月11 日 (11.07.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-203781 2002年7月12日(12.07.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 科学技術 振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). 独立行政法人産 業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF AD-VANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOL-OGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区 霞ヶ関一 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徐 超男 (XU,Chao-Nan) [CN/JP]; 〒841-0052 佐賀県 鳥栖市 宿町字野々下807番地1 独立行政法人産業技術総合研究所 九州センター内 Saga (JP). 秋山 守人(AKIYAMA,Morito) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県 鳥栖市 宿町字野々下807番地1 独立行政法人産業技術総合研究所 九州センター内 Saga (JP). 師 文生(SHI,Wensheng) [CN/US]; 27514ノースカロライナ州チャペルヒル エアポートロード600、エーピーティ212 NC (US).

- (74) 代理人: 阿形明, 外(AGATA,Akira et al.); 〒105-0004 東京都港区 新橋二丁目 1 2-5 池伝ビル 3 階 阿形 特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGHLY BRIGHT MECHANOLUMINESCENCE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法

(57) Abstract: A novel highly bright mechanoluminescence material free from decay of luminescence brightness even if repeated stress is applied, comprising a composite semiconductor crystal of the general formula $xM^1A^1(1-x)M^2A^2$ (wherein each of M^1 and M^2 independently represents an atom selected from among Zn, Mn, Cd, Cu, Eu, Fe, Co, Ni, Mg and Ca, and each of A^1 and A^2 is an atom independently selected from among chalcogens, provided that M^1A^1 is different from M^2A^2 ; and x is a positive number less than 1); and a process for producing the same.

(57) 要約: 高い輝度を有し、かつ繰り返し応力を印加しても発光輝度の滅衰がない新規なメカノルミネッセンス材料として、一般式 \times M^1 A 1 ·(1- \times) M^2 A 2 (M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に、Zn、Mn、Cd、Cu、Eu、Fe、Co、Ni、Mg及びCaの中から選ばれる原子、 A^1 及び A^2 はカルコーゲンの中からそれぞれ独立に選ばれる原子、 M^1 A 1 と M^2 A 2 とは異なったもの、 \times は1よりも小さい正数)で表される複合半導体結晶からなる高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法を提供する。



明 細 書

高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、新規なメカノルミネッセンス材料、すなわち機械的 エネルギーを光エネルギーに変換して発光する材料及びその製造 方法に関するものである。

10 背景技術

15

20

25

これまで、外部からの刺激により発光する発光体として、紫外線で励起する蛍光ランプ用蛍光体、プラズマディスプレイ用蛍光体、電子線で励起する高速電子励起用蛍光体、蛍光表示管用蛍光体、X線など放射線で励起する放射線用蛍光体、固体シンチレーターなど、熱や赤外線で励起する蓄光性蛍光体、輝尽性蛍光体、赤外可視変換蛍光体などが知られている。

一方、機械的な外力によって発光する材料については、本発明者らが先に、非化学量論的組成を有するアルミン酸塩からなり、かつ機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る際に発光する格子欠陥をもつ物質、又はこの母体物質中に希土類金属イオン又は遷移金属イオンから選ばれた金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む物質からなる高輝度応力発光材料(日本特許公開第2001-49251号公報)及び、アルミン酸塩を母体物質とし、その中に希土類金属イオン又は遷移金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む高輝度発光材料を製造するに当り、アルミニウムアルコラートとアルミニウム以外の成分金属の水溶性化合物とを水性媒質中で混合したのち、アルカリ性に変えて膠質化し、次いでこれに分散安定剤を添加して急速乾燥し、膠質粒子表面に分散安定剤が付

WO 2004/007637

着した乾燥物を生成させたのち、この乾燥物を酸化雰囲気中500~900℃で仮焼成し、この仮焼成物を粉砕し、得た粉末を成形し又は成形しないで還元雰囲気中1000~1700℃において焼成することを特徴とする高輝度発光材料の製造方法(日本特許公開第2002-220587号公報)を提案した。

しかしながら、これまで知られているメカノルミネッセンス材料は、発光輝度が不十分である点及び繰り返し応力を印加するに従って発光輝度が減衰する点で利用分野が制限されるのを免れない。

10

15

20

25

発明の開示

本発明は、このような事情のもとで、従来のメカノルミネッセンス材料がもつ欠点を克服し、高い輝度を有し、かつ繰り返し応力を印加しても発光輝度の減衰がない新規なメカノルミネッセンス材料を提供することを目的としてなされたものである。

本発明者らは、従来のメカノルミネッセンス材料がもつ欠点を改善し、結果的に機械的エネルギーを光エネルギーに変換する効率を著しく向上させた新規なメカノルミネッセンス材料を開発するために鋭意研究を重ねた結果、特定の半導体が複合された構成を有し、製造方法に工夫を加えることにより、その結晶粒度や結晶格子の欠陥や歪みを適正に制御した材料が、安定な高輝度メカノルミネッセンス材料となることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、一般式 × M ¹ A ¹ · (1 – x) M ² A ²

(式中の M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に、Zn、Mn、Cd、Cu、Eu、Fe、Co、Ni、Mg及びCaの中から選ばれる原子であり、 A^1 及び A^2 はカルコーゲンの中からそれぞれ独立に選ばれる原子であって、 M^1

(I)

A¹とM²A²とは異なったものであり、xは1よりも小さい正数である)

で表わされる複合半導体結晶からなる高輝度メカノルミネッセンス材料、及び構成成分元素の供給源を特定の割合で混合し、得られた混合物を真空中において、生成物の昇華点よりも低い温度において加熱して、前記一般式(I)に相当する組成物を生成させ、該組成物の昇華点以上の温度において該組成物を昇華させ、発生した昇華物を昇華点よりも低い温度において凝縮させて、結晶化させる工程からなる高輝度メカノルミネッセンス材料の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、ウルツ鉱型構造のモデルを示す平面図である。

図2は、せん亜鉛鉱型構造のモデルを示す斜視図である。

図3は、実施例1で用いた摩擦試験機の構造を示す説明図である。 図4は、実施例1における発光強度の経時的変化を示すグラフ である。

図 5 は、実施例 1 における荷重と発光強度との関係を示すグラフである。

20

15

5

10

発明を実施するための最良の形態

本発明は、一般式M¹A¹(II)で表わされる半導体と一般式M²A²(III)で表わされる半導体との複合体から成っている。これらの一般式中のM¹とM²とは、Zn、Mn、Cd、Cu、Eu、Fe、Co、Ni、25 Mg及びCaの中から選ばれるが、これらはM¹、M²のそれぞれについて単独でもよいし、2種以上の組合せでもよい。また、場合によっては、これらの金属の一部が通常の半導体において置換されうることが知られている他の金属、例えばZnの場合はA1又はGa、Cd

5

10

15

の場合はHg、Caの場合はSrなどで置換されていてもよい。

次に、これらの金属と結合して半導体を形成する非金属である A¹及びA²としては、カルコーゲンすなわち酸素族元素が用いられる。このカルコーゲンには、酸素、硫黄、セレン、テルル、ポロニウムが含まれるが、ポロニウムは金属性が高いため、あまり好ましくない。このカルコーゲンも通常はA¹、A²のそれぞれについて単独で用いられるが、所望ならば2種以上の組合せでもよいし、また半導体としての性質がそこなわれない範囲で他の非金属元素例えばケイ素、窒素、ホウ素、ヒ素などで置換されていてもよい。

本発明のメカノルミネッセンス材料は、ウルツ鉱型構造とせん 亜鉛鉱型構造が共存する構造をもつ、酸化物、硫化物、セレン化 物、テルル化物を主成分として構成されるものが好ましい。この ウルツ鉱型構造とは、陽性元素 M¹(●印)と陰性元素 A¹(〇印) が図1に示す配列をもって形成されている結晶構造であって、 M¹ A¹4四面体が各隅を共有して構成されている。また、せん亜鉛鉱型 構造とは、図2に示すように M¹(●印)と A¹(〇印)とからなる ウルツ鉱型構造の単位層が M¹(●印)が立方最密充填構造の配列 をとるように積み重ねられた構造である。

本発明のメカノルミネッセンス材料においては、M¹がMnであり、20 かつM¹A¹とM²A²との陰性元素すなわちA¹とA²が同一のカルコーゲンである組成を有するもの、例えばMn_xZn_{1-x}S、Mn_xZn_{1-x}Te、Mn_xCd_{1-x}S、Mn_xZn_{1-x-y}Cu_yS(ただし、0<x<0.5、0<y<1-x)が特に高い応力発光強度を得ることができるので好適である。さらに、歪みのないあるいは極小な微結晶で構成される材料を用いれば、25 レーザ光のような強い応力発光を示すものが得られる。

次に本発明のメカノルミネッセンス材料を製造する方法を説明する。前記一般式(II)で表わされる半導体を形成する原料と前記一般式(III)で表わされる半導体原料とを特定の割合、例えば

10

×が0.01~99.99、好ましくは0.1~99.9の範囲になる割合で混合し、これを石英管に充填し、真空下で加熱し、温度勾配を利用して高温側で原料を昇華させ、低温側で再結晶化させる。この際、昇華を促進させるために循環ガスとしてカルコーゲン又はハロゲンを少量用いるのが好ましい。この循環ガスは石英管の単位体積1 cm³当り、0.01~10mgの範囲で用いられる。

このようにして、石英管に充填した原料から、所望の半導体を昇華点よりも低い温度で合成し、次いで昇華点以上の高い温度で昇華させ、これを低温域に導いて凝縮すれば、高輝度のメカノルミネッセンス材料が得られる。この際、石英管内は、真空に排気し、アルゴン又は水素で内部を置換したのち、10⁴ Pa以下、好ましくは10⁻² Pa以下の高真空にすることにより、発光強度を向上させることができる。

本発明のメカノルミネッセンス材料においては、その応力発光 15 強度は、結晶粒子径と格子歪みの両方に依存する。すなわち、結 晶粒子径が大きくなると発光強度は低下し、結晶粒子径が小さく なると、例えばナノサイズの結晶粒子になると高い発光強度を示 す。通常、この結晶粒子径は35nm以下、特に20nm以下が好ましい。 この結晶粒子径はX線回折によって測定することができる。

20 また、粒子歪みが存在すると、発光強度は著しく低下するので、 強い発光強度を得るには、歪みの少ない微結晶を形成させるのが よい。この結晶粒子サイズと結晶の歪みはX線回折により同時に 解析することができる。すなわち、広い範囲の回折線に対して、 シュードーボイグト(Pseudo – voigt)関係式をプロファイルフィ 25 ットさせて、ガウス分布とローレンツ分布における半価幅を独立 に求めることによって、結晶粒子サイズと格子歪みが同時に得ら れる(1993年6月1日講談社発行,山中高光著,「粉末 X 線回折に よる材料分析」,第95ページ参照)。 5

10

15

20

本発明のメカノルミネッセンス材料の発光強度は、励起源となる機械的エネルギーの大きさ、すなわち機械的な作用力によって変化する。一般にメカノルミネッセンス材料は、印加される機械的な作用力が大きいほど発光強度は大きくなるが、発光させるための機械的作用力には最低のエネルギーすなわちしきい値が存在する。このしきい値は材料の組成に左右され、1N未満の小ささなエネルギーで発光するものから、材料の破壊を生じるようなできる。水光できるで発光するものメカノルミネッセンス材料は、極めて小さい外力を加えただけで発光させることができる。

本発明のメカノルミネッセンス材料は、粉末のままでもよいが、ブロック状、塗膜状に成形することができ、また積層体やプラスチックとの複合体に加工することができる。

本発明のメカノルミネッセンス材料については、それを製造する際の焼成条件を制御することによって、粒子径がナノサイズからmmサイズのものまで任意に得ることができる。そして、このようにして得たサブミクロン以下の粒子径をもつ超微粒子は、機械的な外力の刺激により、レーザ光のような強い光を放出し、この発光は繰り返し印加された機械的外力に対しても減衰することがなく、安定している。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

25 ZnCuSとMnSとをモル比で9.9:0.1の割合で混合し、石英管に充填したのち、この石英管の内部を10⁻² Paに減圧し、900℃で24時間加熱焼成した。次いで、温度分布勾配を制御しうる電気炉を用いて、生成したZnCuMnSを石英管の一端に集め、その部分を1100℃に

PCT/JP2003/008853

昇温し、他端を900℃に保持して7日間加熱を継続し、この間に、 ZnCuMnSを高温側で昇華させ、低温側で凝縮させることにより結晶 化した。

7

このようにして得た微細結晶の粒子径をX線回折で求め、表 1 5 に示す。

次に、このようにして得たメカノルミネッセンス材料について、図3に示す構成の摩擦試験機(回転速度60rpm、先端径1mmの透明樹脂製摩擦棒使用)を用いて、0.2Nの負荷を加えながら、繰り返し励起させ発光させた。この際生じた発光の経時的変化をグラフとして図4に示す。この図から分るように、この発光は繰り返し負荷を加えることにより減衰しない。

このときの応力発光強度のSrAl₂O₄: Euに対する相対値を表 1 に示す。

次に、負荷させる荷重を増加させながら発光強度の変化を測定 15 し、発光強度の応力依存性を求めた。この結果をグラフとして図 5に示す。この図から印加する荷重の増加に従って発光強度が上 昇することが分る。このグラフを利用すれば、発光強度を測定す ることにより、印加された機械的作用力の大きさを求めることも できる。

20

25

10

実施例 2~10

実施例1と同様にして、表1に示す組成及び結晶粒子径の異なるメカノルミネッセンス材料9種を製造した。これらの材料について測定した結晶粒子の粒子径及び\$rA1204: Euの発光強度を100としたときの相対発光強度を表1に示す。

表 1

試	料	組 成	相対発光	結晶の粒子径 (nm)
対	照	SrAl₂O₄ : Eu	100	50
実施例	1	0.99ZnCuS · 0.01MnS	3124000	10
実施例	2	0.9ZnTe · 0.1MnTe	1999000	12
実施例	3	0.9ZnCuS · 0.1MnS	51300	32
実施例	4	0.9ZnTe · 0.1CdSe	4600	25
実施例	5	0.9CdS · 0.1MnS	298	30
実施例	6	0.9CdSe · 0.1MnTe	980	50
実施例	17	0.9ZnS · 0.1MnS	869000	20
実施例	8	0.1ZnS - 0.9MnS	5800	500
実施例	9	0.9ZnSe · 0.1CdTe	6700	60
実施例]10	0.8Zn0 · 0.2MnCuS	1880	15

この表から分るように、特にM¹がZn又は一部Cuにより置換さ 5 れたZnであり、M²がMnであり、A¹とA²が同一元素、例えばS又 はTeであるものが高い発光強度を示す。また、結晶粒子径が20nm 以下になると強い発光強度を示す傾向がある。

産業上の利用可能性

10 本発明によると、摩擦力、剪断力、衝撃力、圧力、張力、捩りなどの機械的外力によって強く発光する新規なメカノルミネッセンス材料が提供され、これを用いれば機械的エネルギーを直接に光エネルギーに変換できるので、センサー、ディスプレー、アミューズメント装置、応力分布の観察などに利用することができる。

請求の範囲

1. 一般式

25

 $\times M^{1}A^{1} \cdot (1 - \times) M^{2}A^{2}$

- 5 (式中のM¹及びM²は、それぞれ独立に、Zn、Mn、Cd、Çu、Eu、Fe、Co、Ni、Mg及びCaの中から選ばれる原子であり、A¹及びA²はカルコーゲンの中からそれぞれ独立に選ばれる原子であって、M¹A¹とM²A²とは異なったものであり、xは1よりも小さい正数である)
- 10 で表わされる複合半導体結晶からなる高輝度メカノルミネッセンス材料。
- 2. 複合半導体結晶がウルツ鉱型構造とせん亜鉛鉱型構造との 混合構造を有する請求の範囲第1項記載の高輝度メカノルミネッ 15 センス材料。
 - 3. M¹がMn又はEuで、A¹とA²が同一のカルコーゲンである請求の範囲第1項記載の高輝度メカノルミネッセンス材料。
- 20 4. M²がZn、Cd又はZnとCuの組み合わせで構成されている請求の範囲第1項記載の高輝度メカノルミネッセンス材料。
 - 5. 構成成分の供給源を混合し、得られた混合物を真空中において、生成物の昇華点よりも低い温度において加熱して、一般式 × M¹A¹·(1-x)M²A²

(式中の M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に、Zn、Mn、Cd、Cu、Eu、Fe、Co、Ni、Mg及びCaの中から選ばれる原子であり、 A^1 及び A^2 はカルコーゲンの中からそれぞれ独立に選ばれる原子であって、 M^1

 A^{1} と $M^{2}A^{2}$ とは異なったものであり、xは1よりも小さい正数である)

で表わされる組成物を生成させ、該組成物の昇華点以上の温度において該組成物を昇華させ、発生した昇華物をその昇華点よりも 5 低い温度において凝縮させて、結晶化させる工程からなる請求の 範囲第1項に定義された高輝度メカノルミネッセンス材料の製造 方法。 1/3

図 1

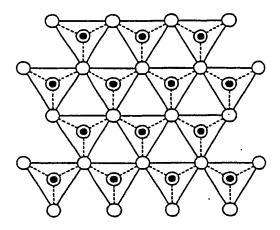
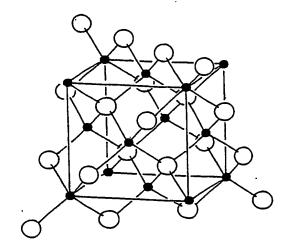
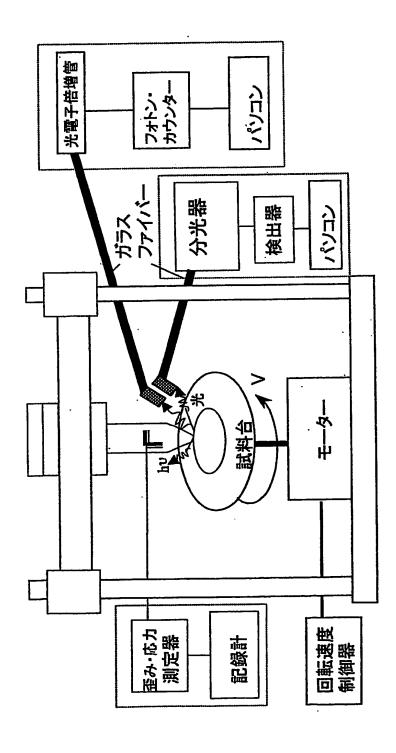


図 2



WO 2004/007637 PCT/JP2003/008853

2/3



<u>⊠</u>

3/3

図4

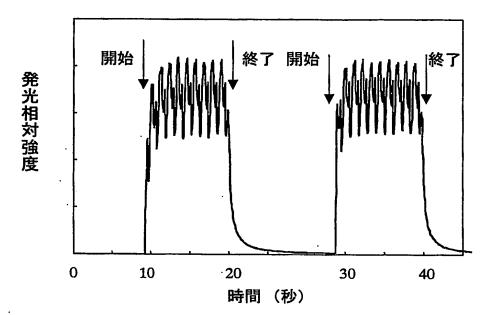
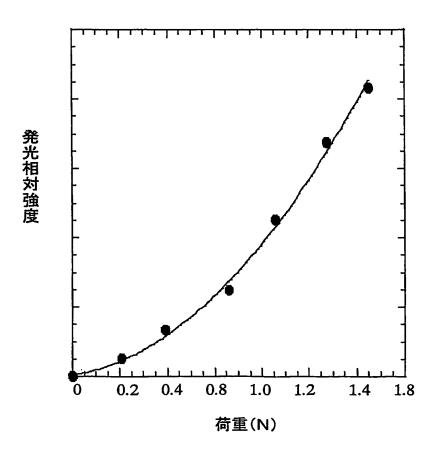


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09K11/88, C09K11/08, G01L1/24						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SEARCHED						
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C09K11/00-11/89, G01L1/24						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched						
Electronic data base consulted	during the international search (name	of data base and, where practicable, sear	rch terms used)			
C. DOCUMENTS CONSID	ERED TO BE RELEVANT					
Category* Citation of	document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A EP 446746		ctric Industrial Co.,	1-5			
Ltd.),	1996 (13.03.96),		·			
Technolog 09 Decemb Full des	US 6117574 A (Agency of Industrial Science and Technology), 09 December, 2000 (09.12.00), Full description & JP 11-120801 A & JP 11-116946 A		1-5			
	295 A (NEC Corp.), , 1989 (09.03.89), none)		1-5			
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 02 September, 2003 (02.09.03) "T" later document published after the international filing date and not in conflict with the application but or understand the principle or theory underlying the invention or considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention or considered to involve an inventive step when the document considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention or considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention or considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention or considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention or considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention or considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention or considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention or considered to involve an inventive step when the document or inventive step w						
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.				

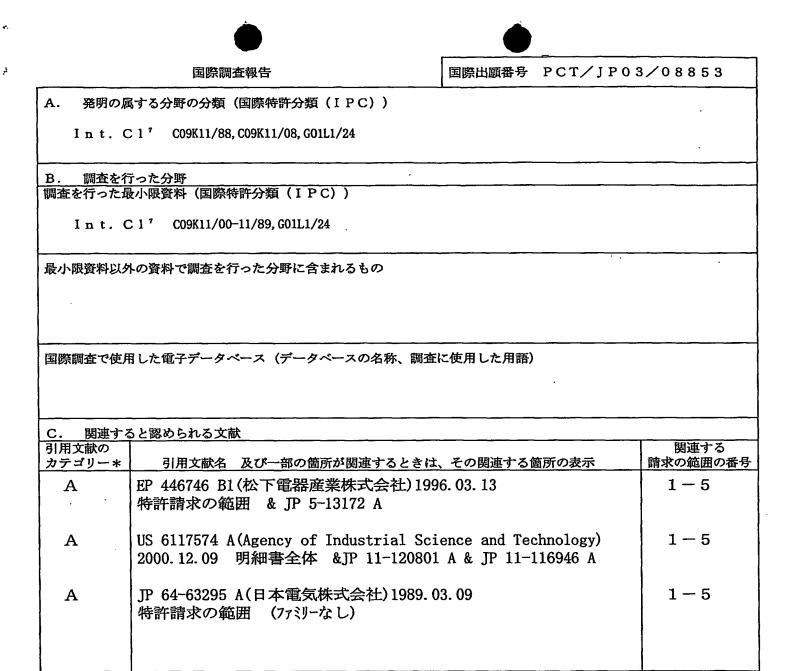


INTERNATIONAL SEARCH REPORT



International application No. PCT/JP03/08853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
А	JP 9-115464 A (Sharp Corp.), 02 May, 1997 (02.05.97), Claims (Family: none)	1-5				
A	JP 10-223370 A (Sharp Corp.), 21 August, 1998 (21.08.98), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-5				
		·				



|x| C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02.09.03 国際調査報告の発送日 16.09.03 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3483





国際調査報告 国際出願番号 PCT/JP03/08853

	国外间延101/1100/0000				
C(続き).	関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*		関連する 請求の範囲の番号			
A	JP 9-115464 A(シャープ株式会社)1997.0 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5. 02	1-5		
A	JP 10-223370 A(シャープ株式会社)1998. 特許請求の範囲、段落0001 (ファミリー		1-5		
-		•			